

Fe 掺杂量对双层复合结构 $BaTi_{1-z}Fe_zO_{3+\delta}-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ 中磁电耦合的影响*

高剑森¹⁾ 张 宁^{2)†}

1) 江苏宿迁学院基础教学部, 宿迁 223800)

2) 南京师范大学物理系, 南京 210097)

(2008 年 1 月 21 日收到, 2008 年 7 月 17 日收到修改稿)

采用溶胶凝胶方法制备了 Fe 掺杂钛酸钡多晶系列陶瓷 $BaTi_{1-z}Fe_zO_{3+\delta}$ ($0.005 \leq z \leq 0.02$) (BTFO). X 射线衍射实验显示, 所制备的 BTFO 的结构仍然为四方相钙钛矿. 差热分析表明, 该 BTFO 样品的铁电-顺电转变温度及相变潜热随掺杂量 z 的增加而下降. 将该 BTFO 极化后与 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ 粘合制成磁电 (ME) 双层复合结构材料. 测量了该系列双层复合结构材料的 ME 效应. 在偏置磁场和频率为 100 Hz 的交流磁场下, 当 $z = 0.015$ 时具有最大 ME 效应. 在室温和 60 kA/m 的磁场下, 其 ME 电压系数可达 1788 mV/A. ME 耦合频谱分析亦显示, $z = 0.015$ 的双层复合材料有较高的共振峰和共振频率, 前者源于 BTFO 中较高的压电系数, 而后者应归结为界面耦合系数的差别.

关键词: 磁电耦合, 掺杂效应, 掺杂钛酸钡

PACC: 7580, 7760, 7550B

1. 引 言

铁磁-铁电层状复合材料作为一种磁电 (ME) 转换功能材料, 由于具有结构简单、易于制备、ME 转换系数大等特点, 近年来一直是 ME 效应研究的主要方向^[1,2]. 铁磁-铁电层状复合结构中的 ME 效应是一种乘积效应. 当有磁场 H 存在时, 其铁磁相将由于磁致伸缩效应而引起机械形变, 并通过界面耦合使得铁电相由于压电效应而诱变其表面电场 E ^[3]. 表征 ME 效应的物理量 ME 转换系数或称 ME

电压系数 α_E 可表示为^[4]

$$\alpha_E = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial H} = \frac{\partial E}{\partial H}, \quad (1)$$

式中 λ 为磁致伸缩系数. 如果该双层复合结构处于自由状态且不计任何切应变, 同时, 引入一界面耦合系数 k 以描述非理想层间耦合 ($k = 1$ 时为理想耦合) 则可由各单相本构方程出发推出其平行和垂直于外磁场方向的 ME 电压系数 $\alpha_{E,31}$ 和 $\alpha_{E,33}$ 如下^[5]:

$$\begin{aligned} \alpha_{E,31} &= \frac{\partial E_3}{\partial H_1} \\ &= \frac{k\nu(1-v)(q_{11}^m + q_{21}^m)d_{31}^p}{\epsilon_{33}^p(s_{11}^m + s_{12}^m)k\nu + \epsilon_{33}^p(s_{11}^p + s_{12}^p)(1-v) - \chi(d_{31}^p)^2 k(1-v)}, \\ \alpha_{E,33} &= \frac{\partial E_3}{\partial H_3} \\ &= \frac{-2\mu_0 k\nu(1-v)q_{31}^m d_{31}^p}{2k(d_{31}^p)^2(1-v) - \epsilon_{33}^p[(s_{11}^p + s_{12}^p)(1-v) + k\nu(s_{11}^m + s_{12}^m)]} \end{aligned} \quad (2)$$

* 国家自然科学基金(批准号:10674071)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zhangning@njnu.edu.cn

$$\times \frac{[(s_{11}^p + s_{12}^p)(1-v) + kv(s_{11}^m + s_{12}^m)]}{[\mu_0(1-v) + v\mu_{33}^m][(s_{11}^p + s_{12}^p)(1-v) + kv(s_{11}^m + s_{12}^m)] + 2k(q_{31}^m)^2 v^2}. \quad (3)$$

这里 s_{ij}^p , d_{31}^p 和 ϵ_{33}^p 分别是压电体的弹性系数、压电系数和介电系数矩阵元; $v = v_p / (v_p + v_m)$ 是压电相体积分数, 而 v_m 和 v_p 分别是磁致伸缩相和压电相的体积; s_{ij}^m , q_{ij}^m 和 μ_{33}^m 分别是压磁体的弹性系数、压磁系数和磁导率矩阵元. 压磁系数可由磁致伸缩数据并根据关系式 $q_{ij}^m = \partial \lambda_i / \partial H_j$ 获得. 在外磁场作用下只有压磁系数和磁导率会发生变化, 前者源于磁致伸缩, 后者源于磁致变磁导(退磁场)效应. 由于磁致伸缩系数随磁场变化的趋饱和特性, 因而压磁系数, 以至横向 ME 电压系数 $\alpha_{E,31}$ 将经历一峰值(见方程(2)). 而磁导率随磁场的变化, 除起始段外近似一反比例曲线, 因此纵向 ME 电压系数 $\alpha_{E,33}$ 经常呈较复杂变化. 通常由于退磁场效应以及 $q_{31}^m \ll q_{11}^m$ (q_{21}^m), 使得 $\alpha_{E,33} \ll \alpha_{E,31}$. 一般情况下, $\alpha_{E,31}$ 的数值是 $\alpha_{E,33}$ 值的 3—10 倍, 故在 ME 效应研究中通常只关注 $\alpha_{E,31}$, 本文亦如此.

由方程(2)可知, $\alpha_{E,31}$ 的变化趋势取决于压磁系数, 而其绝对值却主要取决于压电系数 d_{31}^p , 因此寻求具有较大压电系数的铁电材料是 ME 效应研究的重要内容之一. 迄今为止, 多数复合 ME 材料均采用锆钛酸铅(PZT)作为其铁电相, 如 $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-PZT}^{[6-9]}$, $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}\text{-PZT}^{[10,11]}$ 及 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-PZT}^{[12]}$. 这是由于 PZT 有较成熟的制备工艺和较大的电致伸缩系数. 但 PZT 含有 Pb, Zr 等对环境有害的元素, 因此寻找其替代物亦成为一个重要的课题.

近来, 已观察到掺杂钛酸钡 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}(\text{Mn})_{0.01}\text{O}_{3+\delta}$ 具有超大电致伸缩效应^[13-17]. 由于 Ti 离子是四价, 而 $\text{Fe}(\text{Mn})$ 离子为三价, 因此 Fe^{3+} (Mn^{3+}) 部分取代 Ti^{4+} 后会在晶格中引起氧空位以保持价态平衡. 于是, 在材料充分老化之后, 由 Fe^{3+} (Mn^{3+}) 和氧空位组成的缺陷态偶极矩的短程序将在电场的作用下顺从四方相钙钛矿结构的长程序, 从而沿 001 方向表现出极大的可逆电致伸缩现象. 据报道, $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}(\text{Mn})_{0.01}\text{O}_{3+\delta}$ 晶体在 200 V/mm 的电场下可产生 0.75% 的巨大可逆电致伸缩, 这一数值是相同电场下 PZT 形变量的 40 倍^[14,15], 但掺杂钛酸钡多晶体的这一数值要小很多^[16,17]. 这为寻找 PZT 的替代材料开创了一个新的方向.

我们曾研究了 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3+\delta}\text{-Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ (TDF) 双层复合材料的 ME 效应^[18], 其中 TDF 是近年来发展的具有超大磁致伸缩效应的稀土合金. 研究发现, 随偏置磁场的增加双层复合材料 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3+\delta}\text{-TDF}$ 的 $\alpha_{E,31}$ 可达 723 mV/A, 而三层复合材料 TDF- $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3+\delta}\text{-TDF}$ 的 $\alpha_{E,31}$ 可高达 2750 mV/A. 尽管数值并不是很大, 但实现了以 BTO 替代 PZT, 因此具有进一步的研究价值.

本文在上述工作的基础上, 通过改变 Fe 掺杂量并经热压制备出一系列钛酸钡多晶陶瓷 $\text{BaTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3+\delta}$ (BTFO). 通过差热分析和 X 射线衍射(XRD) 对物性进行了表征. 将 BTFO 与 TDF 粘合成双层 ME 材料. 测量了该系列双层复合材料的 ME 效应, 探索了 Fe 掺杂量对 ME 电压系数的影响.

2. 样品的制备及表征

本研究中的 BTFO 样品系采用溶胶凝胶方法制备^[19]. 将原料 BaCO_3 , TiO_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及柠檬酸按化学配比称量后混合制成水溶液. 然后持续搅拌并加热至完全干燥, 得钛酸钡凝胶. 把凝胶碾磨成粉状后在 400 °C 下预烧 6 h 得到 BTFO 前驱粉体. 将粉体压制成直径为 10 mm, 高度为 15 mm 的圆柱体. 采用热压炉在 10 MPa, 900 °C 下热压 1 h 后, 并进一步在 1250 °C 下烧结 10 h. 经切片、抛光后形成厚度为 1 mm、半径约为 10 mm 具有不同 Fe 掺杂量的 BTFO 圆片. 将所得 BTFO 圆片放置约 14 d, 使氧空穴得以充分扩散. 通过镀 Ag 在样品两表面生成电极. 然后将样品加热至 200 °C 左右并在室温中冷却. 同时在 8 kV/cm 的电场中极化后得到所需要的具有不同掺杂量的 BTFO 压电片. XRD 谱显示, 如此制备的 BTFO 样品具有完整的四方相钙钛矿结构, 空间群为 $4mm$, 且不含任何杂相. 通过热压烧结后的样品同时也显示出较高的致密度.

3. 结果及讨论

BTO 的铁电-顺电相变是一级相变, 伴随有相变潜热. 图 1 所示为掺杂量在 $0 \leq z \leq 0.02$ 的 BTFO 样品的差热分析结果. 差热分析实验是在氮气氛中进

行,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 图 1 纵坐标 J ($J = dQ/dt$) 为热流.从图 1 可以看出,随 Fe^{3+} 掺杂量 z 的增加,铁电-顺电相变的居里温度 T_c 不断下降.另外,相变潜热 $|\Delta H|$ 亦随 Fe 掺杂量 z 的增加而降低.上述结果意味着掺杂增加了体系内的结构及电偶极矩指向分布的无序度.另一种可能是由于 BTO 中铁电畴的移动随掺杂量的增加变得更加容易.

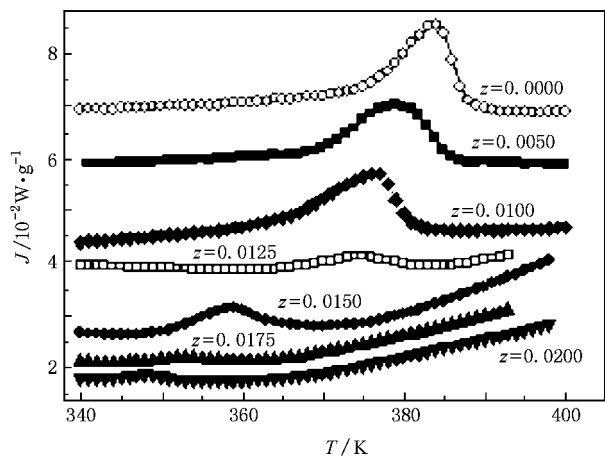


图 1 不同 Fe 掺杂量的 BTFO 样品差热分析结果

图 2 给出了 BTFO 的 T_c 随 Fe 掺杂量 z 的变化关系.在图 1 和图 2 中我们同时也给出 $z = 0$ 的纯净 BTO 样品的实验结果.纯净 BTO 样品的居里温度为 384.3 K ,这与文献报道基本符合^[18].

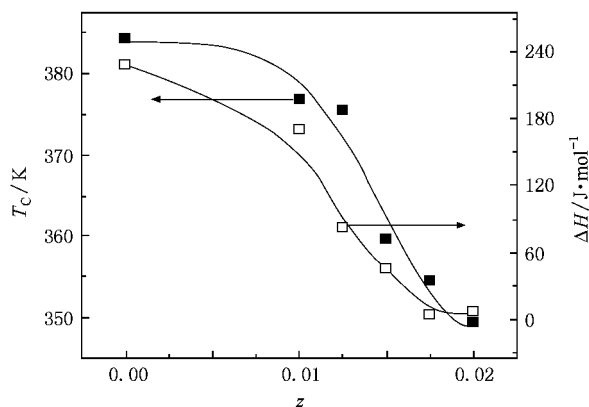


图 2 BTFO 的居里温度 T_c 及相变潜热 ΔH 随掺杂量 z 的变化关系

将用上述方法制备的不同 Fe 掺杂量的 BTFO 与 TDF 粘合得到层状复合 ME 材料,其中所用的粘合剂为缓干型环氧基树脂及硬化剂,厚度约为 $0.01\text{--}0.02\text{ mm}$.

层状复合材料的 ME 效应是通过层间的机械应

力-应变实现的,而铁磁相磁致伸缩效应的强弱及传递效率都对复合材料的 ME 电压系数有较大影响. TDF 具有很强的磁致伸缩效应和很高的铁磁-顺磁相变居里温度,因此成为 ME 复合材料中理想的铁磁相材料.本实验所用的 TDF 是直径为 8 mm ,厚度为 1 mm 的圆片.图 3 给出了 TDF 的磁致伸缩系数 λ 随磁场强度 H 的变化关系.

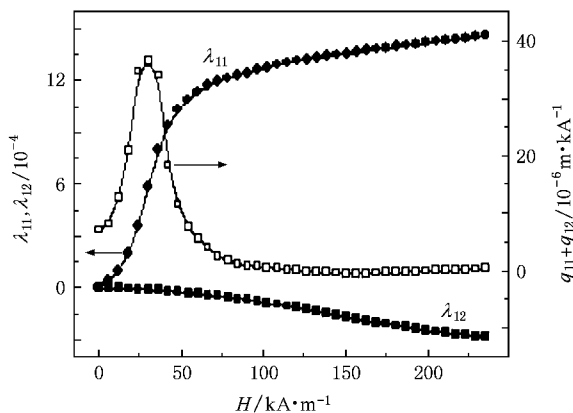


图 3 TDF 的磁致伸缩系数 λ 及相应的压磁系数随磁场 H 的变化关系

磁致伸缩系数经由标准张力计(应变片)测得.由图 3 可见,平行于圆片表面方向上的磁致伸缩系数 λ_{11} 在 $H \leq 60\text{ kA/m}$ 时随着 H 的增加而快速增长,随后增长速度变慢,并在 $H \approx 240\text{ kA/m}$ 时趋于饱和, λ_{11} 的最大值约为 1500×10^{-6} .为了方便下面的讨论,图 3 同时还给出了相应的压磁系数 $q_{11} + q_{12} = q_{11}^m + q_{12}^m$ 随磁场 H 的变化关系.

将粘合好的复合材料置于直流偏置磁场 H 及交变磁场 δH 下. δH 由一对 Helmholtz 线圈产生,大小为 120 A/m ,频率为 100 Hz ,且与 H 的方向平行.复合样品的两个电极通过前置放大器连接到数字电压表上.横向 ME 电压系数由下式得到:

$$\alpha_{E,31} = \frac{\partial V}{t \partial H},$$

其中 t 为压电相的厚度.

图 4 给出了具有不同 Fe 掺杂量的 BTFO-TDF 样品的横向 ME 电压系数随磁场 H 的变化关系.从图 4 不难发现,正如方程(2)所预言, $\alpha_{E,31}$ 随偏置磁场的增加的确经历一个峰值,复合双层材料 BTFO-TDF 的 ME 电压系数均大于 BTO-TDF 的电压系数,但 $\alpha_{E,31}$ 的数值随掺杂水平的不同而不同且差别较大.这表明缺陷态密度对压电系数 d_{31} 有重要影响,而缺

陷态密度直接取决于掺杂量. 似乎没有理由认为掺杂量的微小 (10^{-3} 量级) 变化足以引起界面耦合系数 k 或者压电体力学性质的变化, 同时也不太可能归结为电容率 ϵ_{33}^p 的变化. 因为缺陷态密度的增加有可能引起极化率的增加, 而根据 Clausius-Mossotti 关系, 电容率是随极化率增加而增加的, 由方程 (2) 可知, $\alpha_{E,31}$ 应随 ϵ_{33}^p 增加而减小. 可是这与实验结果不符, 因此只能将 $\alpha_{E,31}$ 的变化归结为由于 d_{31} 的变化引起.

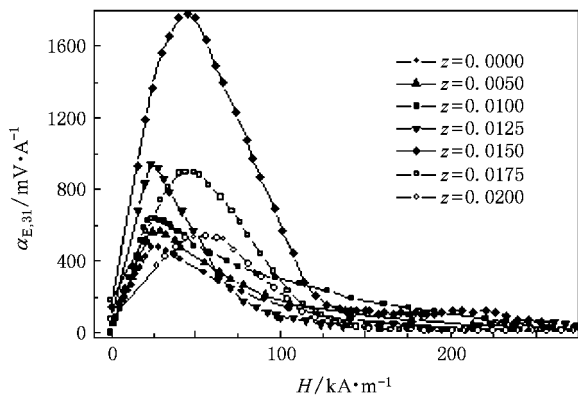


图 4 BTFO-TDF 双层复合材料的横向 ME 电压系数随偏置磁场 H 的变化关系

图 5 给出了横向 ME 电压系数峰值 $\alpha_{E,31\text{peak}}$ 随掺杂量 z 的变化关系. 由图 5 可见, $\alpha_{E,31\text{peak}}$ 随掺杂量 z 的增加也经历一个峰值, 峰值位于 $z = 0.015$ 附近. 图 5 中的数据点为实验值, 虚线为拟合曲线, 该拟合曲线满足洛伦兹关系. 图 4 和图 5 说明, 对复合 ME 双层材料 BTFO-TDF 而言, $z = 0.01$ 并非最佳掺杂量.

由于目前这一体系的界面耦合系数 k 的数值未知, 因此首先通过方程 (2) 估计之. 方法是先将 BTO 的压电系数和相应的 $\alpha_{E,31}$ 的测量值代入方程 (2). 计算中所使用的各材料参数取值如下^[20,21]: 对于 TDF, $s_{11}^m = 125 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $s_{12}^m = -17 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$; 对于 BTO, $s_{11}^p = 7.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $s_{12}^p = -3.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, $\epsilon_{33}^p = 1345\epsilon_0$, $d_{31}^p = -78 \times 10^{-12} \text{ m/V}$. 压磁系数 ($q_{11} + q_{12}$) 则采用图 3 中的对应值. 由此可得 $k \approx 0.396$. 暂且认为该体系中的所有样品的 k 值相同 (事实上由于制备工艺中的偶然差异, 各样品的 k 值不可能完全相同), 将 $k \approx 0.396$ 及各样品的 $\alpha_{E,31}$ 值再分别代入方程 (2), 计算出各样品的 d_{31} 值, 亦示于图 5 (图 5 中的空心点). 对照图 5 中 $\alpha_{E,31}$ 的测量值与 d_{31} 的估计值随掺杂量 z 的变化, 发现两者几乎

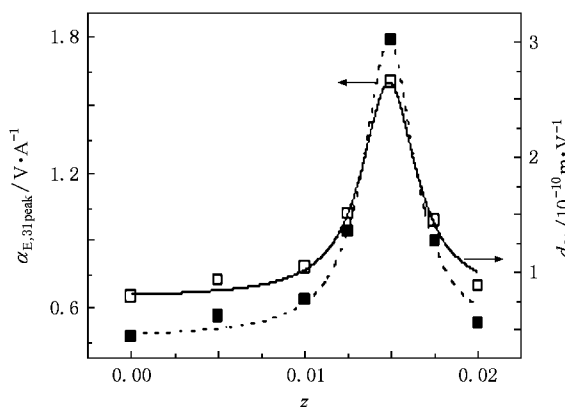


图 5 BTFO-TDF 双层复合材料的横向 ME 电压系数峰值 $\alpha_{E,31\text{peak}}$ 以及相应的 BTFO 的压电系数 d_{31} 的理论估计值随掺杂量 z 的变化关系

有完全相似的变化规律. 由此可以认为, BTFO 的 $\alpha_{E,31\text{peak}}$ 随掺杂量 z 的变化关系源于 d_{31} 随掺杂量的变化.

图 6 给出了样品 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3+\delta}$ -TDF 及 $\text{BaTi}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ -TDF 的横向 ME 电压系数 $\alpha_{E,31}$ 随频率 f 的变化. 由图 6 可见, 含有 $\text{BaTi}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ 的复合样品的共振峰比含有 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3+\delta}$ 的复合样品的共振峰高出一倍. 这也从某种程度上解释了掺杂量 $z = 0.015$ 样品的压电性能确实比 $z = 0.010$ 样品的压电性能要好. 另外, 两者的共振频率也不相同, 通过比较图 5 中两条曲线的相对变化率, 似乎可以将共振频率的不同归结为两者界面耦合上的差别. 由于方程 (2) 分母中 $\chi(d_{31}^p)^2 k(1-\nu)$ 一项的数值不及前两项之和的 2%, 因此可近似认为 $\alpha_{E,31} \propto d_{31}$. 而由图 5 可知, $z = 0.01$ 和 $z = 0.015$ 时对应的 ME 电压系数及压电系数的相对变化分别为

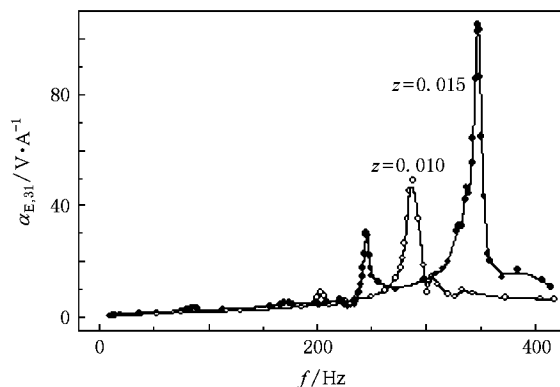


图 6 样品 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{3+\delta}$ -TDF 及 $\text{BaTi}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$ -TDF 的横向 ME 电压系数 $\alpha_{E,31}$ 随频率 f 的变化 $H = 52 \text{ kA/m}$

$(\alpha_{E,31\text{peak}}(z=0.015) - \alpha_{E,31\text{peak}}(z=0.01)) / \alpha_{E,31\text{peak}}(z=0.01) \approx 1.80$ 及 $(d_{31}(z=0.015) - d_{31}(z=0.01)) / d_{31}(z=0) \approx 1.55$. 如果认为两者的界面耦合系数相同, 则上述两个比值也应大致相同, 实际上并非如此. 对此的解释只能是两者的 k 值不相同. 一个振动体系的共振频率很大程度上取决于该体系的质量 m (近似地有 $f \propto 1/\sqrt{m}$). 如果 $k=0$, 则体系的质量即为压电体的质量. 反之, 如果 $k=1$, 则体系的质量为双层膜的质量. 如果 k 介于 0 与 1 之间, 则体系的质量也将在压电体质量与双层膜质量之间变化. 正是由于 $z=0.01$ 和 $z=0.015$ 的两个样品的界面耦合系数不尽相同, 从而使得两者的共振频率存在差别. 事实上, 在 k 值不相同的情况下, 双层膜体系的弹性模量也会有差别. 这一差别也可能对双层膜体系的共

振频率产生影响.

4. 结 论

三价掺杂 BaTiO_3 作为一种“绿色”电致伸缩材料有可能成为 ME 复合结构中电材料的一个理想选择. 随着 Fe 掺杂量的增加, 样品 BTFO 的铁电-顺电转变温度逐渐下降, 并且相变潜热亦逐渐下降. 对掺杂量 $z > 0$ 的 BTFO, 复合双层结构 BTFO-TDF 的 ME 电压系数均大于 BTO-TDF. 随着 Fe 掺杂量的增加, 双层复合结构所能达到的 ME 系数峰值 $\alpha_{E,31\text{peak}}$ 在掺杂量 $z=0.015$ 附近出现了最大值, 其值约为 1788 mV/A. 这意味着 BTFO 在 Fe 掺杂钛酸钡中应该有最大的压电系数.

- [1] Nan C W , Li M , Huang J H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 144415
- [2] Srinivasan G , Rasmussen E T , Levin B J , Hayes R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134402
- [3] Mori K , Wuttig M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 100
- [4] Srinivasan G , Rasmussen E T , Gallegos J , Srinivasan R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408
- [5] Bichurin M I , Kornev I A , Petrov V M , Tatarenko A S , Kiliba Y V , Srinivasan G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 094409
- [6] Kothale M B , Patankar K K , Kadam S L , Mathe V L , Rao A V , Chougule B K 2003 *Mater. Chem. Phys.* **77** 691
- [7] Srinivasan G , De Vreugd C P , Flattery C S , Laletsin V M , Paddubnaya N 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2550.
- [8] Wan J G , Wang X W , Wu Y J , Zeng M , Wang Y , Jiang H , Zhou W Q , Wang G H , Liu J M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122501
- [9] Srinivasan G , Rasmussen E T , Hayes R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014418
- [10] Wang H , Xie L Q , Wu X Z , Liu X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3872 (in Chinese) [万 红、谢立强、吴学忠、刘希从 2005 物理学报 **54** 3872]
- [11] Dong S X , Li J F , Viehland D , Cheng J , Cross L E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3534
- [12] Zhang N , Yin X M , Wang M , Schneider T , Srinivasan G 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 463
- [13] Ren X B , Otsuka K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1016
- [14] Ren X B 2004 *Nat. Mater.* **3** 91
- [15] Zhang L X , Chen W , Ren X B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5658
- [16] Zhang L X , Ren X B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 174108
- [17] Zhang L X , Ren X B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094121
- [18] Zhang N , Fan J F , Rong X F , Cao H X , Wei J J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 063907
- [19] Yan S F , Geng J X , Yin L , Xhou E L 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **277** 84
- [20] Bichurin M I , Petrov V M , Srinivasan G 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054402
- [21] Bayrashev A , Robbins W P , Ziaie B 2004 *Sens. Actuat. A: Physical* **114** 244

Influence of iron doping level upon magnetoelectric coupling in $\text{BaTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3+\delta}-\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ bilayer composites^{*}

Gao Jian-Sen¹⁾ Zhang Ning^{2)†}

¹⁾ Department of Basic Teaching, Suqian College of Jiangsu, Suqian 223800, China

²⁾ Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China

(Received 21 January 2008, revised manuscript received 17 July 2008)

Abstract

Perovskites $\text{BaTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3+\delta}$ with doping level from 0.005 to 0.02 have been synthesized with sol-gol method. The X-ray diffraction shows that the doped perovskites retain the original tetragonal structure. Defferential thermal analysis demonstrates that both the transformation temperature of ferroelectric to paraelectric and the latent heat of the transformation decrease with increasing doping level. Bilayer composites $\text{BaTi}_{1-z}\text{Fe}_z\text{O}_{3+\delta}-\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ bilayer composites have been fabricated after the piezoelectrics being poled and their magnetoelectric effect has been investigated using a bias magnetic field and an ac magnetic field of 100 Hz. The experimental result shows that the transverse magnetoelectric voltage coefficient of the bilayer composites can reach a maximum at doping level of 1.5%. The value of the maximum is 1788 mV/A under a bias magnetic field of 60 kA/m at room temperature. The analysis of magnetoelectric spectroscopy also shows a higher resonance peak and a higher resonance frequency for the sample containing $\text{BaTi}_{0.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}$, suggesting a higher piezoelectric coefficient in the doped BaTiO_3 and some difference in interfacial coupling coefficients in the bilayer composites containing the doped samples, respectively.

Keywords : magnetoelectric coupling, doping effect, doped BaTiO_3

PACC : 7580, 7760, 7550B

^{*} Project supported by the Nantional Natural Science Foundation of China (Grand No. 10674071).

[†] Corresponding author. E-mail : zhangning@njnu.edu.cn